

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-230236

(43)Date of publication of application : 24.08.2001

(51)Int.Cl.

H01L 21/3065

B81C 1/00

C23F 4/00

(21)Application number : 2000-035328

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 14.02.2000

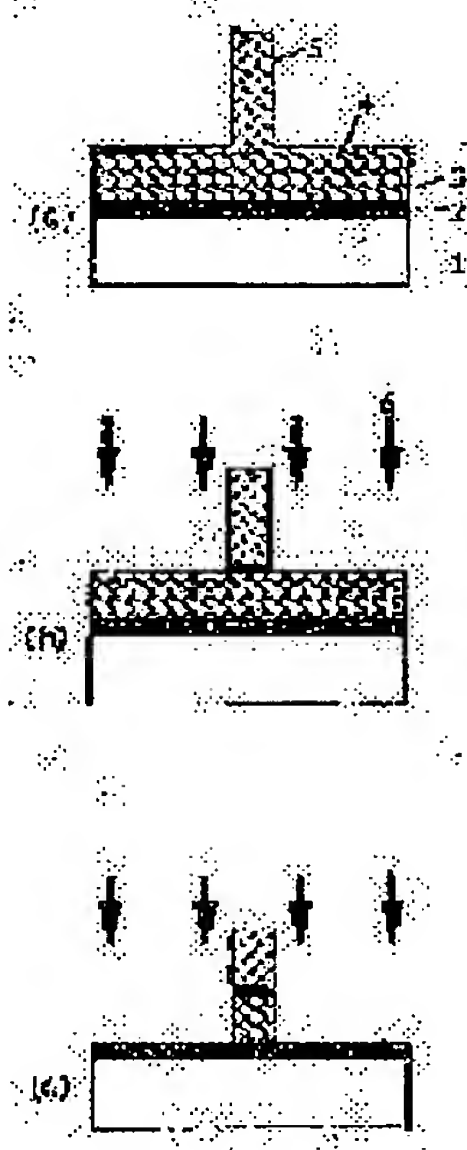
(72)Inventor : MURAKAMI TOMOMI
YAMAMOTO KAZUHIRO

(54) METHOD FOR MANUFACTURING FINE DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To perform flat etching by preventing passing of a substrate layer (e.g. a gate oxide film 2) by generating an etching residue due to partial residue of a nature oxide film when etched or partially excess etching.

SOLUTION: The method for manufacturing a fine device comprises the steps of removing the nature oxide film with a first solution containing an HF (e.g. HF aqueous solution, buffered HF) before etching, treating the film by a second solution containing an oxidizing agent (e.g. H₂O₂-containing cleanser such as SC1, SC2 or the like), forming an extra-thin oxide film 4 in a uniform thickness on a surface of a silicon material 3, and etching the film by a plasma 6 via a resist 5.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

| | | | |
|---------------|------|-------------|-------------|
| (51) Int. Cl. | 識別記号 | F I | テームコード (参考) |
| H01L 21/3065 | | B81C 1/00 | 4K057 |
| B81C 1/00 | | C23F 4/00 | Z 5F004 |
| C23F 4/00 | | H01L 21/302 | F |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2000－35328 (P 2000－35328) | (71) 出願人 | 000002118 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 33 号 |
| (22) 出願日 | 平成12年 2 月14日 (2000. 2. 14) | (72) 発明者 | 村上 智美 兵庫県尼崎市扶桑町 1 番 8 号 住友金属工業株式会社エレクトロニクス技術研究所内 |
| | | (72) 発明者 | 山本 一弘 兵庫県尼崎市扶桑町 1 番 8 号 住友金属工業株式会社エレクトロニクス技術研究所内 |
| | | (74) 代理人 | 100081352 弁理士 広瀬 章一 |

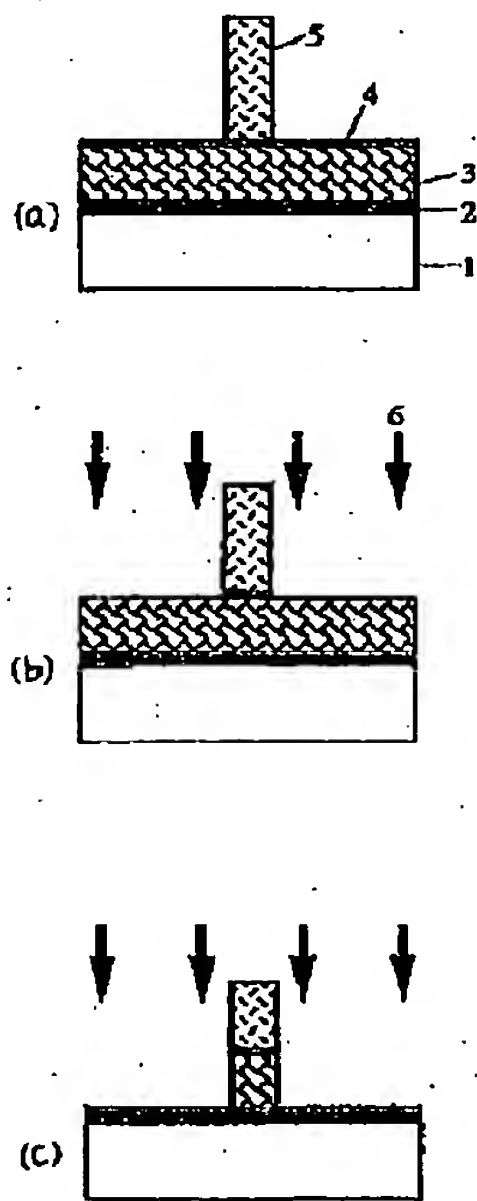
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微細デバイスの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 エッチング時の自然酸化膜の部分的残存によるエッチング残渣の発生や部分的な過大エッチングによる下地層（例、ゲート酸化膜 2）の突抜けを防いで、平坦なエッチングを達成する。

【解決手段】 エッチング前に、HFを含む第一の溶液（例、HF水溶液、バッファードHF）で自然酸化膜を除去し、酸化剤を含む第二の溶液（例、SC1、SC2等のH₂O₂含有洗浄液）で処理して、シリコン系材料 3 表面に均一な厚みの極薄酸化膜 4 を形成し、レジスト 5 を介してプラズマ 6 でエッチングを行う。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリコン系材料層をエッチングにより微細加工することを含む微細デバイスの製造方法であって、エッチングの前処理として、フッ酸を含む第一の溶液による酸化物除去処理と、続いて酸化剤を含む第二の溶液による酸化処理とを行うことを特徴とする、微細デバイスの製造方法。

【請求項 2】 エッチングがドライエッチングであり、このドライエッチングが、酸化膜選択比が小さい条件でドライエッチングして前記酸化処理により形成された表面酸化膜を除去する段階と、その後の酸化膜選択比がより大きい条件でドライエッチングしてシリコン系材料層を除去する段階とを含む、請求項 1 に記載の微細デバイスの製造方法。

【請求項 3】 微細デバイスが半導体装置またはマイクロマシンである、請求項 1 または 2 に記載の微細デバイスの製造方法。

【請求項 4】 表面にウォーターマークを有するシリコン系材料層をエッチングにより微細加工することを含む微細デバイスの製造方法であって、エッチングの前処理として、アンモニア・過酸化水素溶液による酸化物除去処理と、続いて酸化剤を含む第二の溶液による酸化処理とを行ってウォーターマークを除去することを特徴とする、微細デバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコン系材料層をエッチング、特にドライエッチングして微細加工を施すことにより、半導体装置やマイクロマシンといった半導体装置を製造する方法に関し、特にその前処理に関するものである。

【0002】

【従来の技術】LSI、VLSI、ULSI といった半導体装置の製造では、リソグラフィ技術でレジストパターンを形成した後、レジストで覆われていない部分の材料をエッチングにより選択的に除去することで行われる微細加工が不可欠である。

【0003】シリコン系材料の微細加工の例として、多結晶シリコン（ポリシリコン）、高融点金属シリサイド、ポリサイド（ポリシリコン層+高融点金属シリサイド層）等の微細加工がMOS LSIのゲート電極の形成に利用され、単結晶シリコンの微細加工がシリコン基板のトレンチ加工に利用されている。

【0004】また、このようなシリコン系材料の微細加工は、マイクロマシンの製造にも利用されている。マイクロマシンとは、主に単結晶シリコンを素材として、半導体作製プロセス（フォトリソグラフィ、エッチング、成膜）を利用して作る、機械的、電気的または光学的に機能するミクロな構造体である。例えば、音響センサ、ガスセンサ、圧力センサ等の各種センサ類、小型モ

ータ、超小型の医療ロボット、プリンタヘッドなどをはじめとして、多種多様な応用例がある。

【0005】このような微細加工におけるエッチングの最も重要な特性は、寸法精度が高いことと、下地（通常は酸化膜）に対する被エッチング物質の選択性が高い（選択比が大きい）ことである。エッチングが等方性であると、レジスト下側までエッチングが進行するアンダーカットが発生してエッチング面が湾曲し、寸法精度が低くなる。高い寸法精度を得るには、エッチングの異方性が高く、できれば垂直エッチングが可能であることが望まれる。また、エッチング速度が高いこと、被エッチング面のダメージや汚染が少ないことも求められる。

【0006】エッチング方式には、フッ酸等の溶液を用いたウェットエッチング法と、ガスプラズマ等を利用するドライエッチング法とがある。ウェットエッチングは、高速で、選択比が大きく、ダメージが少ないという利点はあるものの、等方性エッチングであるのでアンダーカットが発生し、寸法精度が低くなる。そのため、微細加工におけるエッチングは、ほとんどがドライエッチングにより行われる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】シリコン、シリサイド、ポリサイド等のシリコン系材料のドライエッチングにおいては、表面に酸化ケイ素からなる自然酸化膜が不均一な厚さで生成しており、またウォーターマークが見られる場合もある。ウォーターマークとは、後で詳しく説明するように、乾燥中に局所的に形成された自然酸化膜である。この自然酸化膜やウォーターマークはエッチングされにくく、特に下地損傷の少ない選択比の大きいエッチング法ほど、自然酸化膜をエッチングすることが難しい。そのため、自然酸化膜が厚く形成されていた部分やウォーターマークのある部分では、エッチング後も自然酸化膜が残存し、これがエッチングマスクとして機能するため、シリコン系材料層に大量のエッチング残渣が発生し、良好なパターン形状の微細加工を施すことができない。

【0008】この問題に対処するため、特開平3-53523号公報には、ポリシリコン層またはポリサイド層表面の自然酸化膜を含む異物を、ドライエッチングの前に除去することが提案されている。自然酸化膜等の除去は、15:1バッファードフッ酸等のエッチング液で30秒程度処理するウェットエッチング法により行っている。

【0009】しかし、エッチング前にウェットエッチングにより自然酸化膜を除去しても、ポリシリコン層またはポリサイド層が露出していると、その後の乾燥工程で新たに自然酸化膜が不均一に生成する可能性が高い。特に、ゲート電極のように、不純物の注入により低抵抗化されたポリシリコン層またはポリサイド層では、乾燥工程や長時間の放置で自然酸化膜が不均一に形成される可能性がより高くなる。従って、自然酸化膜をエッチング

前に予め除去する方法は、エッチング残渣の防止策としてあまり有効ではない。

【0010】特開平4-318927号公報には、シリコン系材料層を、 S_2F_2 、 SF_2 、 SF_4 、 S_2F_{10} 、 S_2Cl_2 、 S_2Br_2 、 S_2I_2 、 S_2F_6 、 S_2Cl_6 、 S_2Br_6 から選んだ少なくとも1種のハロゲン化イオウを含むエッチングガスでドライエッチングする方法において、最初にブレイクスルーとして入射イオンエネルギーの高い条件でエッチングして自然酸化膜を除去し、次いでイオン性を弱めた条件でメインエッチング（シリコン系材料層のエッチング）を行うことが提案されている。

【0011】このブレイクスルー段階とメインエッチング段階におけるエッチングは、同一チャンバ内で同じエッチングガスを用いて、高周波（RF）バイアスの印加方法を変化させることにより行うことができる。即ち、ブレイクスルー段階／メインエッチング段階を、(a) 相対的に高パワー／相対的に低パワー、(b) 相対的に低い周波数／相対的に高い周波数、または(c) 相対的に高いパワーかつ相対的に低い周波数／相対的に低パワーかつ相対的に高い周波数、で行うと、ブレイクスルー段階ではイオンモードが主になって自然酸化膜を効率よく除去でき、メインエッチング段階では選択性の高いプラズマモードが主になって、エッチング残渣を発生させずに高い選択性および低ダメージでシリコン系材料層をエッチングできると説明されている。

【0012】このようにシリコン系材料層のドライエッチングにおいて、メインエッチングの前に、ブレイクスルーとして自然酸化膜を除去するためのエッチングを行うことは、上記公報による提案以前から知られていた方法である。しかし、この方法にも次の(1)～(4)に述べるような問題点がある。

【0013】(1) 図1(a)に示すように、下地（図示例では、シリコン基板1上のゲート酸化膜2）の上に適当な成膜法により形成されたシリコン系材料層3は、表面に不均一な厚さの自然酸化膜7を有する。この不均一な自然酸化膜の上にリソグラフィ技術によりレジストパターン5が形成される。

【0014】この場合、レジストパターンを形成した後、プラズマ6により酸化膜除去のためのブレイクスルー用ドライエッチングを十分に行っても、酸化膜が厚く形成されている部分では酸化膜が残存する可能性があり、これがエッチングマスクとして機能してエッチング残渣が発生する恐れがある。

【0015】(2) 特に上記公報に提案されているようにイオンモード主体でブレイクスルー用のエッチングを行うと、この時のエッチングの選択性が比較的低いため、自然酸化膜が薄く形成されている部分では、目的とする自然酸化膜だけでなく、その下のシリコン系材料までエッチングが進行する。そのエッチング速度が、シリコン系材料の方が酸化膜より速いため、ブレイクスルー用の

エッチングが終了した後の材料表面は、図1(b)に示すように、エッチング前の材料表面の凹凸が増幅された形となる。

【0016】(3) このように表面凹凸が増幅した状態でメインエッチングに移行すると、例えばゲート電極のエッチングにおいては、自然酸化膜が薄かった部分の直下では厚かった部分の直下よりも先に下地のゲート酸化膜がプラズマに露出されてしまう。エッチングでは、被エッチング材料のエッチング終了後、エッチング残渣が全く残らないようにオーバーエッチングを行うのが普通である。トランジスタ素子の高速化のためゲート酸化膜は年々薄膜化しているが、このような薄いゲート酸化膜では、図1(c)に示すように、先に露出した部分のゲート酸化膜が、オーバーエッチング中に完全になくなり、さらに下の基板までエッチングが進行してしまう酸化膜の突抜け、および／またはシリコン基板荒れ現象が起こる恐れがある。そうなれば、例えばトランジスタのゲート電極エッチングの場合には、ソース・ドレイン領域の表面のエッチング、プラズマの直接照射によるダメージの付与など、トランジスタの動作特性の劣化を招く原因となる。

【0017】(4) 素子分離や高パワートランジスタなどでシリコン基板のトレンチ加工するためのドライエッチングの場合には、上記(2)と同様の理由で、トレンチ底部にエッチング前の表面凹凸が増幅されて転写され、分離特性や電圧－電流特性の劣化を誘発する可能性がある。

【0018】このように、シリコン系材料層の表面に不均一に形成された自然酸化膜に起因するエッチング残渣の発生を抑制するための従来技術のうち、ウェットエッチングによる自然酸化膜の除去処理は、処理後に自然酸化膜が不均一に再生してしまうため効果が小さい。一方、ブレイクスルー用のドライエッチングにより自然酸化膜を除去する方法は、このブレイクスルー段階で自然酸化膜だけを確実に除去することができず、酸化膜が残ってエッチング残渣が発生するか、および／またはシリコン系材料層までエッチングが進行して、ゲート酸化膜が部分的に消失してしまう、または表面凹凸が増幅して下地に転写される等の不都合を生ずる可能性があり、いずれも特性劣化につながる。

【0019】本発明は、エッチングを利用した微細デバイスの製造において、上述した問題点を伴わずに、不均一な厚みの自然酸化膜やウォーターマークに起因するエッチング残渣の発生を抑制することができるエッチングを実現することを課題とするものである。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、エッチング残渣の発生と、ブレイクスルー用のドライエッチングにおける前述した問題点がどれも、自然酸化膜の厚みまたは生成部位が不均一であることに根本的な原因がある

ことに着目し、酸化膜の厚みが均一であればこうした問題が起こらない筈であることを念頭において、上記課題を解決すべく検討を重ねた。

【0021】その結果、ウェットエッチングにより自然酸化膜やウォーターマークを実質的に完全に除去した後、酸化剤を含む溶液によりシリコン材料層の表面を軽く酸化すると、極薄の酸化膜が均一な厚みで形成されると共に、ウォーターマークや異物も完全に除去され、この均一な酸化膜はエッチング時に完全に除去することができるため、エッチング残渣の発生が著しく抑制され、ブレイクスルー用ドライエッチングを実施した場合の上述した問題点も解消されることを見出し、本発明に到達した。

【0022】本発明は、「シリコン系材料層をエッチングにより微細加工することを含む微細デバイスの製造方法であって、エッチングの前処理として、フッ酸を含む第一の溶液による酸化物除去処理と、続いて酸化剤を含む第二の溶液による酸化処理とを行うことを特徴とする、微細デバイスの製造方法」である。

【0023】最初のフッ酸を含む第一の溶液による処理で自然酸化膜やウォーターマークを除去し、次いで第二の溶液により均一な厚みの酸化膜を形成する。なお、ウォーターマークを除去するだけなら、第一の溶液はSC1として知られるアンモニア・過酸化水素溶液でもよい。

【0024】本発明の好適態様にあつては、前記エッチングがドライエッチングであり、このドライエッチングが、酸化膜選択比の小さい条件でドライエッチングして前記酸化処理により形成された表面酸化膜を除去する段階（即ち、ブレイクスルー段階）と、その後に酸化膜選択比がより大きい条件でドライエッチングしてシリコン系材料層を除去する段階（即ち、メインエッチング段階）とを含む。本発明の方法は、半導体装置またはマイクロマシンといった微細デバイスの製造に適用することができる。

【0025】本発明の方法によれば、エッチング前のシリコン系材料層の表面に、極薄の酸化膜層が均一な厚みで形成される。そのため、ドライエッチングにおいて酸化膜を除去するブレイクスルー段階を実施した場合、均一に酸化膜のエッチング反応が進行するので、シリコン系材料のエッチング開始時期のばらつきがなくなり、シリコン系材料層も均一にエッチングできる。特に、シリコン系材料がゲート電極である場合、デバイスの微細化、高速化に伴い、下地ゲート酸化膜は薄膜化が進んでいるが、このような薄いゲート酸化膜での突き抜けを防止することができ、残膜厚の均一性と平坦度の向上も可能となる。

【0026】

【発明の実施の形態】本発明の微細デバイスの製造方法においてエッチングによる微細加工を施すシリコン系材

料層としては、単結晶シリコン、多結晶シリコン（ポリシリコン）、高融点金属シリサイド、ポリサイド、ドーピング（不純物添加）により低抵抗化したシリコンなどが挙げられる。このシリコン系材料層は、材料が単結晶シリコンの場合には、シリコンウェハそのものであってもよい。他のシリコン系材料の場合には、この材料層はシリコンウェハまたは他のウェハの上に適当な成膜法（例、熱成長、CVD等）で形成したものでよい。但し、基板はウェハに限定されるものではない。

10 【0027】単結晶シリコンの微細加工は、例えば、シリコンウェハそれ自体の加工であり、半導体装置のシリコン基板のトレンチ加工や素子分離、メモリ要素（トレンチキャパシタ）、大電流MOS（パワーデバイス）のゲートなどや、前述したような多種多様なマイクロマシンの製造に利用される。単結晶シリコン、シリサイド、ポリサイド等の微細加工は、例えば、半導体装置におけるMOS LSIのゲート電極の形成に利用される。但し、本発明で製造する微細デバイスは、半導体装置とマイクロマシンに制限されるものではない。また、半導体装置の加工部位も、上記のゲート電極およびトレンチ加工に制限されるものではない。

20 【0028】本発明の方法によれば、シリコン系材料層にエッチングを利用した微細加工を施す前に、フッ酸を含む第一の溶液による酸化物除去処理と、次に酸化剤を含む第二の溶液による酸化処理とを行う。第一の溶液でシリコン系材料層の表面の自然酸化膜を実質的に完全に除去する。それに続いて第二の溶液で酸化処理すると、シリコン系材料層の表面に極薄の酸化膜が均一な厚みで生成する。また、これらの処理の間に、シリコン系材料層の表面に付着した異物やウォーターマークも除去される。

30 【0029】ウォーターマークの正体は、ウェハの乾燥中に局所的に形成された、自然にできた酸化膜である。これは、ウェハのSi基板上の水滴（ H_2O ）中に周囲雰囲気（大気）からの O_2 がSiと一緒に溶解し、ケイ酸（ $HSiO_3^-$ ）を形成した後、水分のみが蒸発して残る SiO_2 である。形状が水滴状であるので、光学顕微鏡やSEM画像などで容易に識別することができる。ウォーターマークは自然酸化膜の1種であるので、主に上記の第一の溶液により除去される。

40 【0030】第一と第二の溶液による処理は、リソグラフィ技術によるレジストパターンの形成前に行うことが好ましいが、レジストパターンを形成した後に行うことも可能である。また、各溶液による処理は、浸漬により行うのが普通であるが、噴霧等の他の方法を採用することも可能である。

50 【0031】主に自然酸化膜およびウォーターマークを除去することを処理目的とする第一の溶液としては、シリコン系材料を実質的に溶解せずに、酸化ケイ素を選択的に溶解することができる溶液を用いる。この第一の溶

液としては、従来より自然酸化膜を除去して表面を清浄化するための洗浄液として使用されてきた、フッ酸を含む溶液を使用することができる。

【0032】但し、ウォーターマークの除去だけを目的とする場合には、後述するSC1として知られるアンモニア・過酸化水素洗浄液も有効である。この洗浄液を使用すると、酸化しながらエッチングが進行するため、フッ酸溶液を使用した場合よりウォーターマークの除去に時間はかかるが、最終的にはウォーターマークを除去することができる。

【0033】適当な第一の溶液の例は、フッ酸水溶液 ($\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$) およびバッファードフッ酸溶液 ($\text{HF} + \text{NH}_4\text{F}$ または $\text{HF} + \text{NH}_4\text{F}$ + 酢酸) である。フッ酸水溶液の濃度は 0.5~10 質量% が好ましい。バッファードフッ酸溶液は、一般に $\text{HF} : \text{NH}_4\text{F}$ モル比が 1 : 6 程度であり、 HF 濃度は上記と同じでよい。 NH_4F の代わりに他の塩、特にフッ化物塩 (例、フッ化ナトリウム) を添加した溶液、或いは HF に加えて塩酸、硫酸等の他の酸を添加した溶液も使用できよう。いずれの溶液も、酸化ケイ素を選択的に溶解する溶液でなければならない。

【0034】第一の溶液による処理条件は、シリコン系材料層の表面の自然酸化膜がその最大厚み部分においても実質的に完全に除去されるように設定する。この条件は、自然酸化膜の最大厚み、使用する第一の溶液の組成によっても異なるが、一般に室温で10分以内、好ましくは数分以内に処理を完了することが好ましい。

【0035】一般に、自然酸化膜なら厚みはせいぜい5~15 Å 程度であるのに対し、ウォーターマークは、膜質は脆弱でも脆いものの、厚みは局所的には100 Å 程度にも達すると推定される。フッ酸水溶液の場合、自然酸化膜に対しては常温で数十 Å/min のエッチング速度であると推測される。ウォーターマークは脆いため、エッチング速度が自然酸化膜より高くなり、厚みが大きくても数分以内に除去処理できると考えられる。

【0036】その後、第二の溶液による酸化処理を行う。不均一な厚みの自然酸化膜やウォーターマークが生成するのを防ぐため、第一の溶液の処理が済んだ後、乾燥させずに、直ちに第二の溶液により処理することが好ましい。第二の溶液で処理する前に、純水による洗浄は行ってもよい。第二の溶液による処理は、シリコン系材料層の表面を強制的に酸化して極薄の酸化膜を形成することが目的である。従って、酸化剤を含有する溶液を使用する。

【0037】酸化剤としては、酸化力が非常に強いものより、適度の酸化力を持つものが適している。好ましい酸化剤は、酸化反応の生成物が水である過酸化水素であるが、希硝酸、各種の過酸なども使用可能である。

【0038】酸化剤として過酸化水素を使用する場合、過酸化水素を含有する溶液としては、LSI 製造工程で洗浄液として従来より使用されている各種の過酸化水素

含有溶液を使用することができる。このような洗浄液の例としては、塩酸・過酸化水素洗浄液 (濃塩酸 1 容 + 過酸化水素水 1~2 容 + 純水 5~7 容)、硫酸・過酸化水素洗浄液 (濃硫酸 2~10 容 + 過酸化水素水 1 容)、アンモニア・過酸化水素洗浄液 (30% アンモニア水 1 容 + 過酸化水素水 1~2 容 + 純水 5~7 容) などがあり、それぞれ市販されているので、市販品を使用してもよい

(例、米国 RCA 社より市販されている SC1、SC2)。特に好ましい第二の溶液は、塩酸・過酸化水素洗浄液 (市販品の例は SC2) である。

【0039】酸化剤を含有する第二の溶液による処理時間は、所定の極薄の酸化膜がシリコン系材料層の表面に形成するように設定する。酸化膜の厚みは、シリコン系材料層を自然酸化に対して保護するのに十分であればよく、通常は 1~3 nm 程度が適当である。上述した過酸化水素含有洗浄液の場合、従来より洗浄目的で使用されているのとはほぼ同じ条件で使用することができる。具体的には、塩酸・過酸化水素洗浄液とアンモニア・過酸化水素洗浄液では 50~70℃ の温度で 5~15 分程度であり、硫酸・過酸化水素洗浄液の場合には 120℃ 前後で約 5 分程度である。

【0040】ウォーターマークだけを除去する目的で、第一の溶液としてアンモニア・過酸化水素洗浄液を使用した場合には、この洗浄液が酸化作用を有しているので、第二の溶液による酸化処理は必ずしも行う必要はない。しかし、この洗浄液だけで酸化させるには時間がかかるので、第二の溶液による酸化を実施することが好ましい。

【0041】第二の溶液により酸化処理した後、通常は水洗し、乾燥する。乾燥は加熱下で行ってもよいが、不活性ガス雰囲気などの非酸化性雰囲気中で乾燥させることが好ましい。

【0042】その後、常法に従ってリソグラフィ技術を利用してレジストパターンを形成すると、図 2 (a) に示すように、下地 (図示例では、シリコン基板 1 上のゲート酸化膜 2) の上に形成されたシリコン系材料層 3 の表面が、均一な厚みの薄い表面酸化膜 4 で覆われ、その上にレジストパターン 5 が形成された構造となる。

【0043】この表面を適当なドライエッチング法によりプラズマ 6 でエッチングすると、レジスト 5 で覆われていない部分では、まずブレイクスルー段階で酸化膜 4 が除去され (図 2 (b))、次にメインエッチング段階でシリコン系材料層 3 が除去されて、下地のゲート酸化膜 2 が現れる (図 2 (c))。ゲート電極の場合には、さらに高選択比でオーバーエッチングを行って、エッチング残渣を除去する。このエッチングは、ウェットエッチングにより行うことも可能であるが、既に説明したように、加工精度の点からドライエッチングの方が好ましい。

【0044】第二の溶液による酸化処理で形成された酸化膜 4 の厚みが均一であり、ウォーターマークも除去さ

れているため、エッチングのブレイクスルー段階では酸化膜を完全に除去することができ、残存酸化膜がエッチングマスクになることによるエッチング残渣の発生が起こらない。また、図 2 (b) に示すように、ブレイクスルーで酸化膜を除去した後に現れたシリコン系材料層 3 の表面は平坦で、シリコン系材料層は均一な厚みを有する。そのため、メインエッチング段階では、シリコン系材料層が平坦な表面を保持したまま除去されるので、メインエッチング後には、図 2 (c) に示すように、表面が平坦で厚みの均一な下地のゲート酸化膜が現れる。従って、ゲート酸化膜が薄い場合にオーバーエッチングを行っても、ゲート酸化膜の部分的な突抜けが防止され、それによる性能劣化を確実に避けることができる。このドライエッチングの方法は特に制限されず、酸化膜とシリコン系材料層のエッチングが可能な任意のドライエッチング方法を採用することができる。

【0045】ドライエッチングに用いる反応ガスも特に制限されず、従来よりシリコン系材料のドライエッチングに用いられてきた 1 種または 2 種以上のガスを使用することができる。適当な反応ガスの例としては、ハロゲン系、ハロゲン系 + 酸素等があり、具体的には Cl 系 + F 系 (例、 $\text{Cl}_2 + \text{SF}_6$ 、 $\text{BCl}_3 + \text{SF}_6$)、Cl 系 + Br 系 (+ O_2)、Cl 系 + O_2 (例、 $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$)、Cl 系 + F 系 + O_2 (例、 $\text{Cl}_2 + \text{SF}_6 + \text{O}_2$) などが例示される。

【0046】ドライエッチング工程は、従来より知られているように、酸化膜を除去するブレイクスルー段階とシリコン系材料層を除去するメインエッチング段階とでそれぞれ異なる条件を採用して行うことが好ましい。即ち、最初のブレイクスルー段階では酸化膜選択比 (Si のエッチング速度 / SiO_2 のエッチング速度の比) の小さい条件を採用し、次のメインエッチング段階では酸化膜選択比の大きい条件を採用すると、それぞれ目的とする被エッチング材料 (ブレイクスルーでは酸化膜、メインエッチングではシリコン系材料) を効率よく除去することができ、ゲート電極のように下地が酸化膜である場合には、下地損傷が低減する。

【0047】ウェットエッチングの場合には、ブレイクスルー段階とメインエッチング段階とで異なるエッチング液を使用すればよい。即ち、ブレイクスルーには酸化膜用のエッチング液 (これは本発明で使用する第一の溶液と同様でよい) を使用し、メインエッチングにはシリコン系材料用のエッチング液 (例、フッ硝酸、アルカリ等) を使用することができる。

【0048】メインエッチングの後、シリコン材料層の残留を確実に防止するため、オーバーエッチングを行ってもよい。エッチングの終了後、常法に従って、レジストパターンを除去すると、シリコン系材料層に微細加工が施された、シリコン系材料の微細パターンを持った目的とする微細デバイスが得られる。

【0049】

【実施例】 (実施例 1) 本実施例では、低抵抗のポリシリコン (polySi) 膜からなる MOS トランジスタのゲート電極をドライエッチングでの微細加工により形成する場合について例示する。なお、% は特に指定しない限り質量 % である。

【0050】リンを高濃度に拡散させた (低抵抗) polySi 膜をゲート酸化膜の上に有するシリコンウェハを、ドライエッチングのためのリソグラフィ工程の直前に、第一の溶液としての 1 % フッ酸 (HF) 溶液に室温 (約 23 °C) で 30 秒間浸漬して、polySi 膜の表面の自然酸化膜とウォーターマークを除去した。続いて、純水洗浄を 5 分間行った後、乾燥を行わずに、直ちに第二の溶液による処理を行った。第二の溶液としては、50 °C に温度保持されている塩酸・過酸化水素洗浄液 SC2 ($36\% \text{HCl} : 31\% \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ 容量比 = 1 : 1 : 7、米国 RCA 社製) を使用し、この溶液にウェハを 10 分間浸漬して自然酸化膜が除去された polySi 膜表面を酸化させた。その後、ウェハを純水で洗浄し、 N_2 雰囲気 of 回転式リンサードライヤーで乾燥した。この polySi 膜の表面を SEM で観察したところ、第一の溶液で処理する前に存在していたウォーターマーク (SEM で水滴状にびっしり観察された) が完全に除去されて、一様なきれいな表面となっていることが確認できた。TEM 等による観察によると、polySi 膜の表面に形成された酸化膜は、約 2 nm の均一な厚みを持っていた。

【0051】その後、レジスト (住友化学社製 PFI-38A) を塗布し、i 線ステッパー (365 nm 光源) による露光と現像とを行い、polySi 膜上にドライエッチングのマスクとなるレジストパターンを形成した。

【0052】ドライエッチングは、 $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ ガスを反応性ガスとする ECR プラズマエッチングにより行った。このドライエッチングは、(1) 第 1 段として酸化膜選択比の小さい条件で polySi 膜表面の酸化膜を除去するためのエッチング (ブレイクスルー) を行い、polySi 膜が露出したところで、(2) 酸化膜選択比の高いエッチング条件で低抵抗 polySi 膜のエッチング (メインエッチング) を行った。最後に、下地ゲート酸化膜が露出したところで、(3) さらに酸化膜選択比が高いエッチング条件でのエッチング (オーバーエッチング) を行った。各段階のエッチング終了は、Si-Cl 結合の発光強度により判断した。

【0053】ドライエッチングの終了後、硫酸・過酸化水素洗浄液 (SPM と呼ばれる) によりレジストを除去して、目的とする polySi ゲート電極が下地ゲート酸化膜の上に形成されたウェハを得た。このウェハのゲート電極の周囲のゲート酸化膜の表面を SEM で観察したところ、ゲート酸化膜表面にはエッチング残渣が全く発生していなかった。また、断面 SEM 観察によると、ゲート酸化膜の表面は平坦で、下地シリコン基板が露出することがなく、ゲート電極の側面が垂直で良好なエッチング

形状を示した。

【0054】なお、上記方法において、第二の溶液として、塩酸・過酸化水素洗浄液SC2の代わりに、硫酸・過酸化水素洗浄液SPMまたはアンモニア・過酸化水素洗浄液SC1を使用した場合も、適宜条件を選ぶことにより上とほぼ同様の結果を得ることができた。

【0055】(比較例1) フッ酸水溶液(第一の溶液)および塩酸・過酸化水素洗浄液(第二の溶液)による浸漬処理を実施しなかった点を除いて、実施例1と同様にして、リソグラフィ工程とドライエッチング工程を行

った。
【0056】ドライエッチング工程では、自然酸化膜を除去するために、メインエッチング前に、第1段として酸化膜選択比の低い条件でブレイクスルー用のエッチングを行ったにもかかわらず、エッチング後に得られたウェハのSEM表面観察では、polySi膜が除去されて現れたゲート酸化膜の表面にはエッチング残渣が発生していた。また、SEM断面観察では、ゲート酸化膜が不均一に残存しており、下地シリコン基板が部分的に露出するか、もしくはエッチングが進行していた。

【0057】

【発明の効果】本発明の方法によれば、自然酸化膜やウォーターマークをエッチング前に完全に除去した後、シリコン系材料層の表面に均一な厚みの酸化膜を形成してからエッチングを行うため、エッチングで酸化膜を部分的に残存させずに完全に除去することができ、エッチング残渣を発生させずにエッチングすることができる。即ち、自然酸化膜やウォーターマークに起因するエッチング残渣の発生を防ぐことができる。

【0058】また、不要部分のシリコン系材料層を均一にエッチングすることができ、エッチング後に現れた下地層(例、ゲート酸化膜)の表面(エッチング面)が平坦で、高速化のために下地層が薄膜化されていても、その突抜けを防止することができる。従って、本発明によりエッチング残渣や下地層の突抜けによる特性劣化のない微細デバイスを確実に製造することが可能となり、微細デバイスの信頼性が高まる。

【0059】本発明の方法は、半導体装置やマイクロマシンといった微細デバイスの製造に適用することができる。例えば、シリコン系材料がゲート電極である半導体装置の製造に適用すると、下地ゲート酸化膜の突抜けが防止され、膜厚均一性と平坦性が向上したゲート電極を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

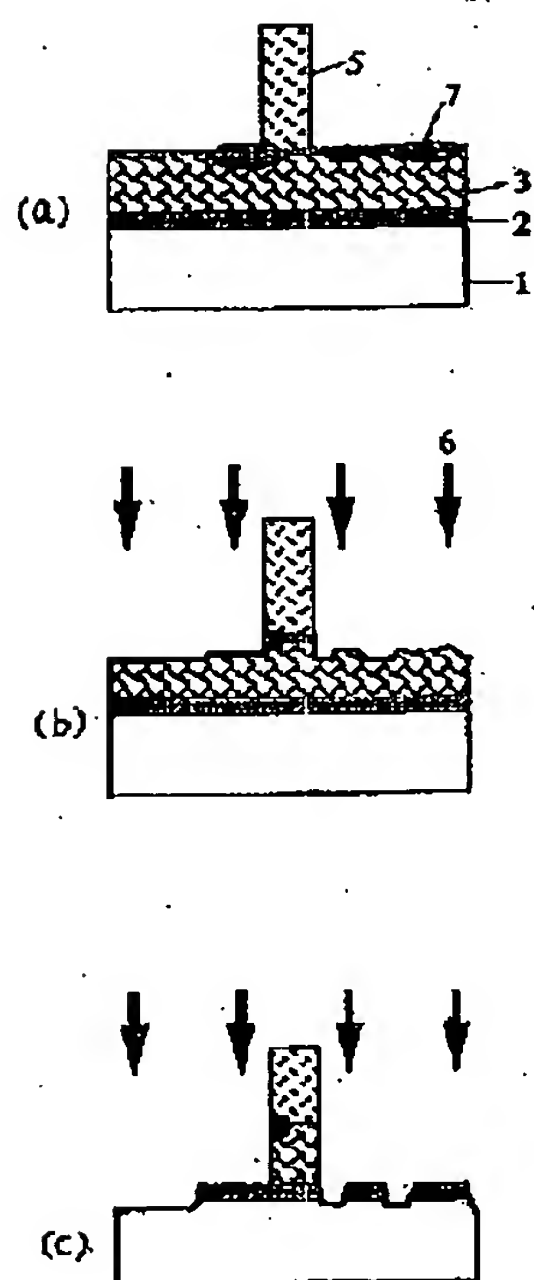
【図1】シリコン基板のゲート酸化膜の上にシリコン系材料のゲート電極を、従来法に従って前処理なしにドライエッチングする微細加工により形成した場合の、(a)エッチング前、(b)ブレイクスルー用エッチングで酸化膜を除去した後、および(c)メインエッチングでシリコン系材料層を除去した後、の断面構造を示す説明図である。

【図2】本発明に係る方法に従って第一の溶液と第二の溶液により前処理した後でドライエッチングを実施した場合の図1と同様の説明図である。

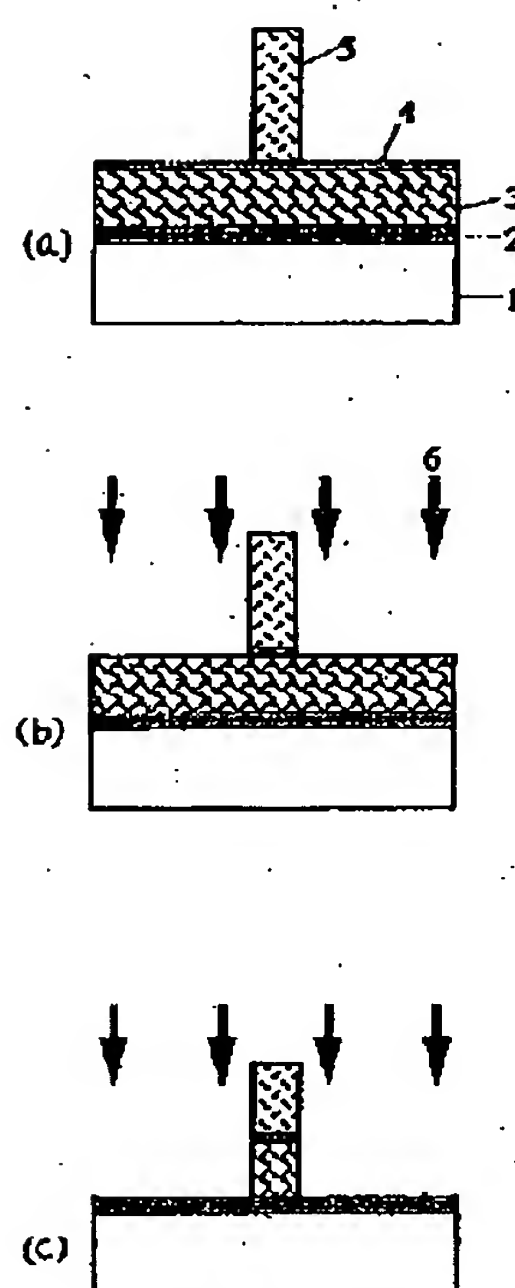
【符号の説明】

1:シリコン基板、2:ゲート酸化膜、3:シリコン系材料層、4:本発明による均一な表面酸化膜、5:レジスト、6:プラズマ、7:不均一な自然酸化膜

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

F ターム (参考) 4K057 DA20 DB06 DC10 DE01 DE04
 DE06 DE11 DE20 DN01
 5F004 AA01 DA04 DA10 DA11 DA18
 DA26 DB01 DB03 EB02 FA07
 FA08